⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-158249

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和60年(1985)8月19日

C 08 L 67/00 B 22 C C 08 G 18/61

6911 - 4J

6689-4É 7019-4J※審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

劉発明の名称

砂発

艶消し型工程剝離紙用樹脂組成物

②特 願 昭59-14087

29出 願 昭59(1984)1月28日

砂発 明 者 岡 Ħ 文 夫

蜟

安中市磯部2丁目13番1号

信越化学工業株式会社シリコ

⑫発 眀 者 Ш ーン電子材料技術研究所内

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

ーン電子材料技術研究所内

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

@発 明 誠

酹

助

ーン電子材料技術研究所内

谷 勿出 賏 信越化学工業株式会社 徳島市北田宮3丁目8番40号 徳島精油株式会社内 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

砂出 徳島精油株式会社 弁理士 山本 亮一

砂代 理 人 最終頁に続く

蚏 者

徳島市北田宮3丁目8番40号

1. 発明の名称

艶消し型工程剝離紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (4) 1 分子中のけい緊原子に結合した有機基の 15~50モル%がフェニル基であり、か つ残りの有機基のうち少なくとも 1 個は式 $HO-R-(8)_{a}-R-$

> (式中のRは同種または異種の二価炭化水 業務を表し、aは0または1である)で示 されるヒドロキシ基置換有機基であるオル ガノポリシロキサンで変性してなるシリコ ーン変性アルキド樹脂またはシリコーン変

性アクリル樹脂 100重量部、 (ロ) アルカノール変性アミノ樹脂またはポリイ ソシアネート化合物 5~450重量部、 (V) 粒度が 0.01~20 A である中性あるいは 弱酸性の無機質充塡刺または艶消し用ワッ

1~150重量部。

および

(二) 酸件触媒

0~20重量部、

からなる艶消し型工程剝離紙用樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は工程剝離用樹脂組成物、特には艶消し 型の工程剝離用樹脂組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を離型性(頻離性)にする ための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、 アミノアルキド樹脂系、シリコーン系の3種が代 表的なものとして知られており、艶消し型のもの については主としてポリプロピレン系のものが使 用されている。しかし、このポリプロピレン系の ものは繰り返しの使用時における持久性にはすぐ れているが、強膜の耐熱性がわるくて高温での使 用に限界があるし、剝離面も傷つき島いという不

特麗昭60-158249 (2)

利があり、アルキド樹脂系のものには耐熱性、光 沢のコントロールの面ではすぐれているが難型性 に乏しいために艶消しタイプへの展開に問題があ るし、シリコーン系のものには倒離性にすぐれて いるが、光沢のコントロール、遠膜面の均一性に 離点があるため艶消しタイプの合成皮革用として は必ずしも満足すべきものではないという離点が あつた。

さらに、本発明者らはさきにイ) 1 分子中のけい案原子に結合した有機基の 1 5~5 0 モル%がフェニル基であるヒドロキン基置換有機基をもつオルガノポリシロキサンで変性したシリコーン変性アルキド樹脂またはシリコーン変性アクリル樹脂、ロ) アルカノール変性アミノ樹脂またはポリイソシアネート化合物、およびハ) 酸性触媒とからなる樹脂組成物を開発した(特開昭 5 6 ー 1 0 5 4 8 号、特開昭 5 6 ー 1 1 4 5 6 6 号公報書

照)が、これらは剝離性のよい工程剝離紙を与えるものの光沢のすぐれた製品を与えるものである ため、動消し型の製品を得るという目的において は使用することができないという不利があつた。

本発明はこのような不利を解決した、特に艶俏 し型工程剝離用樹脂組成物に関するものであつて、 これは

(イ) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の 15~50モル%がフェニル基であり、かつ 残りの有機基のうち少なくとも1個は式

$$HO-R-(8)_{a}-R-$$

(式中のRは同種または異額の二価炭化水素 基を表し、aは0または1である)で示され るヒドロキレ基置換有機基であるオルガノポ リシロキサンで変性してなるシリコーン変性 アルキド樹脂またはシリコーン変性アクリル 樹脂 100重量部、

(中) アルカノール変性アミノ樹脂またはポリイソ

シアネート化合物 5~450重量部、 (20 位度が0.01~20 A である中性あるいは弱 酸性の無機質充塡剤または艶消し用ワックス 1~150重量部、

および

(二) 酸性触媒 0~20重量部、とからなることを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らは上記したシリコーン変性アルキド樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂を主刺とする工程制能用樹脂組成物を艶消し型とするための方法について種々検討した結果、これには微粉末状の無機質充塡利または艶消しワックスを添加すればよいということを見出し、これによれば耐熱性がよく、強固な皮膜を与える艶消し型の工程制能用樹脂組成物を得ることができるということを確認して本発明を完成させた。

本発明の樹脂組成物を構成する (4) 成分は シリコーン変性アルキド樹脂またはシリコーン変性ア

クリル樹脂であるが、この変性に使用するシリコーンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフエニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式

HO-R-(8)_a-R-・・・・・・(1)
(Rおよびa は前記のとおり) で示されるとドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンであることが必要とされるが、この残余の有機基はメチル系、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアメ系等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。このオルガノポリシロキサンの分子構造は、前記したように耐熱性にすぐれており、制能性のよい工程制能紙を得るという本発明の目的ないし効果が達成される限り、直鎖状構造、分技値状 造 (三次元 造) のいずれでもよいが、アルキド樹脂、アクリル樹脂との指数の好ましい具体例としては次式

$$R^{l}_{3} \ 810 \left(\begin{array}{c} Me \\ 810 \\ 810 \\ R^{l} \end{array} \right)_{m} \left(\begin{array}{c} Ph \\ 810 \\ Ph \end{array} \right)_{n} 81R^{l}_{3} \quad \dots \quad (I)$$

のものが例示される。この上記式において Me は メチル基、 Ph はフェニル基を示し、 m, n は正 の整数で、 m + n は 3 0~1 0 0 0 より望ましく は 5 0~2 0 0 とされ、 R¹ は有機基を示すが、 そのうち少なくとも 1 個は前記した式(!) で示されるヒドロキン基の機構をであり、かつ全有機基中フェニル基は 1 5~5 0 モル%で、 R¹ のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基などのいずれもよい。 本発明において オルガノボリシロキサン中のフェニル基質が 1 5~5 0 モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも 1 個が前記式(!) で示されるヒドロキン基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノボリシロキサンを使用することにより、例

離性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。前記(1)式のヒドロキン蒸置換有機基中のRは二価炭化水栗基、aは0または1を示し、このような有機基としては $-CH_2$ CH $_2$ -、 $-CH_2$ CH $_2$ -、 $-(CH_2)_b$ -8- $(CH_2)_c$ - (bは1または2、cは2または3)が例示される。

上記オルガノポリシロキサンを使用して、(イ) 成分であるシリコーン変性アルキド樹脂またはアクリル樹脂を得る方法としては、主に(1)アルキド樹脂を得る通常の合成反応すなわち多価アルコールと脂肪酸、多塩基酸等とを反応させる際に、またはアクリル樹脂を得る通常の合成反応すなわち a, β-不飽和酸もしくはそのエステル等のモノマーを重合反応させる際に前記オルガノポリシロキサンを同時に反応させる方法、(2)あらかじめ合成された一般のアルキド樹脂またはアクリル樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させる方法の2項

りがある。アルキド樹脂またはアクリル樹脂のシ リコーン変性は上記のいずれの方法で行なつても よいが、この場合のオルガノポリシロキサンの使 用量はシリコーン変性アルキド樹脂またはシリコ ーン変性アクリル樹脂の間型分に対し0.1~50 重量%、好ましくは1~40重量%となるように することが望ましい。また、本発明の樹脂組成物 を構成する (中) 成分であるアルカノール変性アミ ノ樹脂としては、一般に市販されているものなど いずれのものも使用することができ、これにはメ トキシメチロールメラミン樹脂、ブトキシメチロ ールメラミン樹脂、ブトキシメチロール尿業---メ ラミン共縮合樹脂、プトキシメチロールペンゾグ アナミン樹脂などが例示される。また、このポリ イソレアネート化合物としては、トリレンジィソ シアネート、4,4'-シフエニルメタンジイソシア オート、キレレンジイソシアネート、ヘキサメチ レンジイソシアネートなどを、そのままあるいは 混合して使用すればよいが、これには毒性や貯蔵 安定性などの点から、たとえばデスモジュールTT、デスモジュールL、デスモジュールN、デス モジュールIL、デスモジュールHL(以上パイエル社製、商品名)などのジイソシアオートの多 価アルコールアダクト体、ジイソシアオートの2 世体あるいは複合体などを用いる方が好ましい。

この川成分と四成分の配合割合は、桁成分の 100重世部あたり、四成分を5~450 電電部と することが望ましく、この範囲外では目的とする 優れた性能を有する工程別離紙を得ることができ ないが、四成分としてアルカノール変性アミノ樹 脂を用いる場合には150重量部までとしてもよい。

また、本発明の組成物を構成するい成分は特にこの組成物を艶消し型とするために添加されるもので、これは粒度が 0.01~20 A である無機質充塡剤または艶消しワックスとされ、これにはシリカ徴粉末などの無機質充塡剤、ポリェチレンワックスなどの合成ワックス系の艶消しワックスが例示されるが、この無機質充塡剤についてはアミノアルキド樹脂へ分散し

特開昭60-158249 (4)

たときの安定性、塗工面の均一性から粘度が 0.01 ~ 20 µ の範囲のものとする必要がある。なお、これらの添加量は上記したシリコーン変性アルキド樹脂またはアクリル樹脂に対しそれが少なすぎると艶消し効果が充分でなく、過量にすぎると剝離力が重くなつたり、剝離が難しくなるという不利が生じるので、これはシリコーン変性アルキド樹脂またはシリコーン変性アクリル樹脂 1 0 0 重量部に対し1~50 重量部の範囲とする必ずあり、この量は目的とする艶消し型製品の光沢の現度に応じて調節すればよい。

たお、この樹脂組成物の (二) 成分である酸性触 媒としては通常のアミノアルキド樹脂に使用され るパラトルエンスルホン酸、塩酸などが例示され、 これらは (イ) 成分 100 強量部に対し 20 気量部 以下の添加でよいが。 (ロ) 成分がポリイソシアネ ートであるときは特に添加する必要はない。

本発明の樹脂組成物は上記した (イ) ~ (二) 成分

を混合することによつて得られるが、これらの配合割合は本発明の目的すなわち耐熱性にすぐれており、艶消し型で剝離性のよい工程剝離紙用樹脂組成物を得るという見地から、(イ) 成分100重量部あたり、(ロ) 成分を5~450重量部、(ノ) 成分を1~150重量部、(二) 成分を0~20重量部とすることが望ましく、これらの範囲をはずれると上記した好ましい物性を得ることができなくなる。

なお、本発明の工程剝離紙用樹脂組成物には、必要に応じ、通常のアルキド樹脂、アクリル樹脂、 レリコーン変性アクリル樹脂等を配合することは 差支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては、(イ) 成分や(ロ) 成分と 反応性を有しないものであればよく、たとえばペ ンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタ

ノール、イソプタノール、ノルマルブタノール、 メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフ ランなどの1種または2種以上の混合物が使用さ れるが、その使用量は通常樹脂固型分が10~ 60%の範囲となるようにすればよい。

以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に 党布し、130~200℃で加熱硬化させること により剝離性にすぐれた艶消し型の工程紙を与え るが、この樹脂組成物を用いて得られた工程剝離 紙は、従来の工程紙に比べて艶消し型で、さらに 剝離性、耐熱性にすぐれたものであり、また合成 皮革を製造する場合、高温短時間処理が可能であ るということから生産面での合理化が期待できる。 また、本発明によづて得られる剝離剤は塗膜も強 く反復剝離性にもすぐれている。

つぎに本発明の組成物を 成するシリコーン変 成アルキド樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂の 合成例およびこれを使用した本発明の組成物の実 施例をあげるが、例中の部は重量部を、粘度は 2.5℃における側定値を示したものである。 合成例。1

[オルガノポリシロキサンの合成]

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位 6 5 モル%とジフエニルシロキサン単位 3 5 モル%から構成されてなる粘度 1 9 0 0 センチポイズ (2 5℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン 7 0 0 P、2 ーメルカプトエタノール 1 3.3 P、光反応促進剤としてのペンゾフエノン2 P、さらに反応媒体としてのトルエン 7 0 0 Pをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から 1 0 0 ♥の高圧水銀灯を挿入し、2時間照射して反応させた。

反応混合物からトルエンを減圧下に留去したと ころ、上記原料 ジオルガノポリシロキサンの分子 値両末端が 式

Ме но(сн₂)₂s(сн₂)₂-sio —

特開昭60-158249(5)

で示される 造のものに変換され、主鎖が同様の 構造のものからなる粘度 2 5 0 0 センチポイズを 有するヒドロキン基置換有機基含有ジオルガノポ リシロキサンが 7 0 5 & 4 られた。

合成例 2

[オルガノポリシロキサンの合成]

分子館両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主館がジメチルシロキサン単位 7 5 モル%から構成されてなる粘度 1 0 0 0 センチポイズ (25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン 1 0 0 0 を、2-メルカブトエタノール 1 6 P、ベンゾフエノン4 P、さらにトルエン 1 0 0 0 Pをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子館両末端が 式

で示される構造のものに変換され、主額が同様の構造のものからなる粘度 2 0 0 0 センチポイズ (25℃)を有するヒドロキン基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサンが 1 0 0 5 9 得られた。

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子館両末端がジメチルビニルシロキシ基で封館され、主館がジメチルシロキサン単位 8 5 モル %とジフエニルシロキサン単位 1 5 モル%から構成されてなる粘度 3 0 0 センチポイズ (25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン 8 0 0 を、2 - メルカプトエタノール 4 0 を、ペンゾフエノン5 を、さらにトルエン 8 0 0 を フラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子館

で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の 構造のものからなる粘度 8 0 0 センチポイズ (25 で) を有するヒドロキシ基置換有機基合有ジオル ガノポリシロキサンが 8 3 0 P得られた。 合成例 4

〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキン基置換有機基合有シオルガノポリシロキサン109部、ヤシ油脂肪酸172部、無水フタル酸249部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、窒素ガスふん照気にて内温150~200℃で約8時間反応させた後、間型分が60重量%になるようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂被1080部を得た。物性は下記のとおりであつた。

(注) 粘度はガードナ粘度計による値 (2.5℃) 以下同様

合成例 5

〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例2で得たヒドロキシ基礎換有機基含有シオルガノポリシロキサン57部、ヤシ油脂肪酸180部、無水フタル酸260部およびグリセリン177部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60重散%のシリコーン変性アルキド樹脂液1040部を得た。物件は下配のとおりであった。

粘	. 度	н
餓	価	2. 6
Ł۴	ロキシル価	7 3

合成例 6

〔レリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例3で得たヒドロキン基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン32部、ヤシ油脂防酸200部、無水フタル酸290部およびグリセリン197部を反応器に仕込み、合成例4と同様に

反応させ、トルエンで希釈して周型分60 電費%のシリコーン変性アルキド樹脂被1100部を得た。物性は下記のとおりであった。

粒 度 値

ヒドロキシル価 76

合成例 7

〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例1で得たジオルガノポリシロキサン30 部、大豆油脂肪酸224部、無水フタル酸249 部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60 変電%のシリコーン変性アルキド樹脂 板1040部を得た。物性は下配のとおりであった。

粘 度 I~5 酸 価 3.5 ヒドロキシル価 70

き内容物は酸価 2 2 4 を示した)。これにさらに エチレングリコール 8 6 部、ペンタエリスリトール 9 4 部 および 無水フタール酸 2 4 9 部を加え、 1 5 0 ~ 2 0 0 ℃で 8 時間反応させた後、固型分が 6 0 重暖%になるようにトルエンで希釈して シリコーン変性 アルキド 樹脂液 9 6 0 部を得た。物性は下記のとおりであつた。

> 粘 度 M 酸 価 4.0 ヒトロキシル価 65

合成例10

〔シリコーン変性アンキド樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキン基礎換有機基含有ジオルガノポリシロキサン35部および徳島精油聯製のヤシ袖変性アルキド樹脂(トクシノール2420-50)の50%キシレン溶板(袖長20、ガードナ粘度計による25℃における粘度2、酸価15、ヒドロキシル価95)700部を

合成例8

〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキン基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン29部、ヒマシ油232部、無水フタル酸215部およびトリメチロールプロパン158部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して関型分60電量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1010部を得た。物性は下配のとおりであつた。

粘 度 2。 酸 価 5.8 ヒドロキシル価 7.1

合成例 9

[シリコーン変性アルキド樹脂の合成]

合成例1で得たヒドロキン基閣換有機基含有ジオルガノポリシロキサン28部およびヤン油脂肪酸172部を反応器に仕込み、窒累ガスふん囲気にて内温約180℃で3時間反応させたしこのと

反応器に仕込み、窒素ガスぶん朗気にて内隔130 ~150℃で約5時間反応後、固型分が50電量 %になるようにトルエンで希釈してレリコーン変 性アルキド樹脂液760部を得た。

合成例 1 1

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキン基膛換有機基含有シオルガノポリシロキサン40部とキシレン304
部を反応器に仕込み、窒素ガスふん開気にて内温
125~130℃に昇温し、これに下配混合容成
を3時間を要して一定速度で滴下した。

メタクリル酸 40 部 メタクリル酸メチル 180 ~ メタクリル酸プチル 80 ~

特開昭60-158249 (ア)

スチレン

60部

40 " アクリル酸ー2ーヒドロキシエチル

α,α'-アゾピスイソプチロニトリル 11"

ジーもープチルパーオキサイド

处 . 度

2 #

満下終了後同温度で 5 時間反応を続けてシリコー

の物性は下紀に示すとおりであつた。

周型 分

6 0. 5 %

粘度性

Т

ン変性アクリル樹脂被755部を得た。このもの

ヒドロキシル価 2 5

(注) 粘度はガードナ粘度計による値(25℃)、

以下同様。

合成例12

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例2で得たヒドロキシ基膜換有機基含有ジ オルガノポリシロキサン40部とキシレン304 部を反応器に仕込み、合成例1/1と同様の混合熔液 を3時間要して適下し反応させてレリコーン変性 アクリル樹脂板160部を得た。このものの物性 は下紀のとおりであつた。

固型分

6 0.7 %

8 ~ T

ヒドロキシル価

2.5

合成例1.3

(レリコーン変性アクリル樹脂の合成)

合成例3で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジ オルガノポリシロキサン40部とキシレン304 部を反応器に仕込み、合成例IIと同様の混合溶液 を 3 時間要して滴下し反応させてシリコーン変性 アクリル樹脂枝760郎を得た。このものの物性 は下紀のとおりであつた。

間 型 分

6 0. 5 %

73

8

ヒドロキシル価

2 5

[シリコーン変性アクリル樹脂の合成]

合成例1で得たヒドロキシ基準検有機基含有ジ オルガノポリシロキサン80部とキシレン331 部を反応器に仕込み、125~130℃に昇温し、 これに下記の混合榕板を3時間要して適下した。

アクリル酸

4 0 部

メタクリル艘メチル

1 2 0 "

アクリル酸プチル

200 "

アクリル酸ー2ーヒトロキシ

4 0 "

 α , α' - P \checkmark U Z A \checkmark Y Z A

ニトリル 、

シーセーブチルパーオキサイド

商下終了後同温度で 5 時間反応を続けてシリコー ン変性アクリル樹脂820部を得た。このものの 物性は下記のとおりであつた。

> 思想 A

5 9.8 %

粘

ヒドロキシル価

度

2 3

合成例15

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ基間換有機基含有ジ オルガノポリシロキサン42部、テスロイド 795 [徳島精油聯製、アクリル樹脂、粘度R、酸価 7.0、ヒドロキシル価72、60%キシレン溶板 〕700部を反応器に仕込み、130~180℃ で約5時間反応させてシリコーン変性アクリル樹 脂742部を得た。このものを固型分が60重量 %になるようにキシレンで希釈した。

> 粘 度

0

価

6.3

ヒドロキシル価

6 6

実施例1

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂液 60部とテスミン350-60[徳島精油暢製」 ブチル化尿紫-メラミン共縮合樹脂] 4 0 部との 組成物中にホモミキサー〔特殊機化工業開製〕を 用いて 2,0.0 Ò rpmでシリカ微粉末・サイロイド

特牌昭60-158249(8)

244[富士デヴイソン化学機製商品名]12部を分散させたのち、ドライヤー50[徳島精油機製、酸硬化剤]3部を固型分が30%になるようトルオールで希釈した。

つぎにこのワニスをコート紙 (神崎製紙制製、ミラーコート紙、米坪1309/㎡)に塗膜が10月になるよう塗工し、熱風乾燥器中で150で×1分硬化して工程剝離紙を作つたところ、このものの光沢 (村上色彩技術研究所製、75°)は2.0%であつた。

また、この別離紙上に一板型ポリウレタン溶液 【大日本インキ化学工業機製、クリスポン 5516 8】を強膜が30 Aになるように塗工し、熱風乾 爆器中で130 C×2 分乾燥して頻離力試験に供 したところ、この時の頻離力は10 g/3 cmであ り、また、くり返し使用後の3回目の頻離力は 15 g/3 cmであつた。

実施例 2

į

		-		
実施	合成	光 択 (%)	捌雌力	(9/3 cm)
(A) 16	49j 16	(75°~75°)	1回目	3回目
3	6	2.2	10	1 2
4	7	2.0	2 7	3 3
5	8	2.0	2 7	3 0
6	9	2.0	2 5	3 0
7	10	2.5	2 0	2 3
8	11	3.0	20	2 3
9	1 2	3.5	1 0	1 2
1 0	1 3	3.0	. 8	10
1 1	14	3.0	7	8

実施例12

合成例 4 で得たシリコーン変性アルキド樹脂 6 0 部とテスミン 3 5 0 - 6 0 (前出) 4 0 部と の混合物にソノレーター (ソニツク社製) を用い 合成例 5 で得たシリコーン変性アルキド樹脂 6 0 部とテスミン 3 5 0 - 6 0 , 4 0 部の中に実施例 1 と同じ方法でシリカ微粉末サイロイド 2 4 4 (前出) 1 2 部を分散させたのち、ドライヤー50を3 部添加し実施例 1 と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、頻雅力を測定したところ、このものは光沢 2 5 %、剝離力 1 0 9 / 3 cm、くり返し使用 3 回目の頻離力が 1 2 9 / 3 cmであつた。実施例 3 ~ 1 1

合成例6~14で得たシリコーン変性アルキド 樹脂またはシリコーン変性アクリル樹脂60部と テスミン350-60,40部、シリカ微粉末サ イロイド244,12部およびドライヤー50を 5部使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を 作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、 つぎの第1表に示したとおりの結果が得られ、こ の場合にはくり返し使用後も剝離面にキズは認め られなかつた。

て做粉末シリカ・エアロジルHK125(日本エアロジル社製商品名)12部を分散させたのち、ドライヤー50(削出)3部を加えて実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を削定したところ、これは光沢7%、剝離力159/3㎝、くり返し使用3回目の剝離力20g/3㎝であり、剝離面でのキズの発生もなかって

実施例13

合成例5で得たシリコーン変性アルキド樹脂 60部とテスミン350-60(前出)40部と に、ホモミキサーを用いて微粉末シリカ・ミズカ シルア-801(水沢化学社製商品名)12部を 分散させたのち、ドライヤー50(前出)を3部 添加し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成 し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、これ は光沢20%、蜗離力10g/3cm、くり返し使 用3回目の剝離力12g/3cmで、剝離表面への キズ発生もなかつた。

実施例14

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂 60部とテスミンMB50L(徳島稍池隣製、ブ テル化メラミン樹脂)48部とに、ネオグレンミ ル(護田鉄工社製)を用いて微粉末シリカ・サイ ロイド266(前出)12部を分散させたのち、 こゝにドライヤー50(前出)6部を加え、実施 例1と同様にして工程別離紙を作成し、同様に光 沢、剝離力を測定したところ、これは光沢23%、 剝離力129/30%、くり返し使用3回目の剝離 力159/30%で、この別離面にキズの発生はな

実施例15

合成例10で得たシリコーン変性アルキド樹脂 80部、チスミン201-80[徳島精祐隣製、 メチル化メラミン樹脂]15部とに、微粉末シリカ・サイロイド266(前出)9部を分散させた

60部とテスミン201-80(前出)15部とに、ハイワックス400P(三井石油化学工業社製商品名)9部をデイスパー(特殊機化工業社製)で分散させたのち、これにドライヤー50(前出)6部を添加し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢7%、剝離力139/3cm、くり返し使用3回目の剝離力189/3cm、この剝離紙面にキズはなかつた。

のち、ドライヤー50(前出)3部を加え、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を制定したところ、これは光沢2.5%、 別継力8.9/3 cmx、くり返し使用3回目の剝離力109/3 cmxで、剝離紙面のキズもなかつた。

合成例11で得たシリコーン変性アクリル樹脂80部、テスミン201-80(前出)とに、ポリエチレンワツクスL-800(日本ポリコン工業社製商品名)70部と微粉末シリカ・サイロイド244(前出)6部とをホモミキサーで分散させたのち、これにドライヤー50(前出)を6部 都加し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、これは光沢8%、剝離力158/30元、くり返し使用3回目の剝離力188//30元であつた。

実施例17

合成例1で得たシリコーン変性アルキド樹脂

第1]	頁の	焼き	<u>*</u>				
(3)	nt.C	٦, ات	4	識別記	号	庁内整理番号	
С	08	L	33/00 61/20			7142—4 J 6946—4 J	
C		J H	7/02 1/28	103		6770—4J 7921—4L	
			1/36 1/40			7921-4L 7921-4L	
			.,	-			
砂発	明	7	李	文	明	徳島市北田宮3丁目8番40号	徳島精油株式会社内